

RESIN OF HIGH REFRACTIVE INDEX

Patent Number: JP63251408
Publication date: 1988-10-18
Inventor(s): MATSUDA TATSUTO; others: 02
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD
Requested Patent: JP63251408
Application Number: JP19870083841 19870407
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F20/30; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin of high refractive index comprising a polymer obtained from a polymerizable monomer of a specified structure as an essential ingredient, which does not require any cumbersome operation in its preparation and can provide members of, e.g., lenses, optical fibers, optical discs, etc. which are excellent in colorlessness and clarity.

CONSTITUTION: The title product is a resin of high refractive index ≥ 1.55 , comprising a polymer obtained from one or more members of polymerizable monomers A of formula I (where R1 and R2 are each H, CH3; m and n are each 1-3) (e.g. compounds of formulas II and III) as an essential ingredient and, if necessary, other polymerizable monomer B (e.g. methyl methacrylate, styrene, etc.) which can provide a homopolymer having a refractive index ≥ 1.48 . By using the monomer A as an essential ingredient, the product can be a resin having a high refractive index and excellent in colorlessness and clarity. The monomer A is a colorless, clear liquid at room temperature, and does not require any cumbersome operation in casting into a mold in the case of obtaining a polymer by casting polymerization or in the mixing with the monomer B. Since the polymn. can be effected from a low temperature, the resulting polymer can be prevented from strains occurring in molded products thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-251408

⑤Int.Cl.⁴C 08 F 20/30
G 02 B 1/04

識別記号

MMV

庁内整理番号

8620-4J
7915-2H

⑥公開 昭和63年(1988)10月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑦発明の名称 高屈折率樹脂

⑧特願 昭62-83841

⑨出願 昭62(1987)4月7日

⑩発明者 松田立人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑪発明者 船江保明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑫発明者 高谷詔夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑬出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明細書

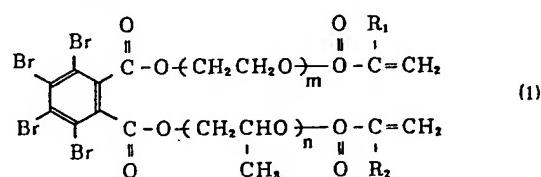
本件第2号記載の高屈折率樹脂。

1. 発明の名称

高屈折率樹脂

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



(但し、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 基を示し、 m および n はそれぞれ1~3の整数である。)で表わされる重合性单量体(I)の1種または2種以上を必須成分とし、必要によりその単独重合体の屈折率が1.48以上の他の重合性单量体(II)を含む重合性单量体成分から得られる重合体からなることを特徴とする屈折率が1.55以上の高屈折率樹脂。

2. 重合性单量体(I)を重合性单量体成分中20重量%以上の量を用いる特許請求の範囲第1項を

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高屈折率で無色透明性に優れた樹脂に関する。

<従来の技術>

無機光学レンズに替る素材として透明性合成樹脂よりなる高屈折率レンズ用樹脂は、その軽量性や耐衝撃性、成型加工性、染色性が良好なことから、プラスチックレンズ材料として適用分野を拡大しつつある。

従来、プラスチックレンズ材料として用いられているジエチレングリコールビスアリルカーボネット樹脂は、屈折率が1.49~1.50と低いためこれから得られる樹脂を矯正用眼鏡レンズになると無機光学ガラスレンズに比較して中心厚、コバ厚が大きくなる欠点があつた。また、ナフチルメタクリレートやビスフェノールAジメタクリレートは高屈折率を樹脂を与えるが、これらの单量体は室温で固体であるため、注型重合時には他の液

状单量体に溶解したり、加熱した融点以上の温度で操作をしなければならない等の制約があつた。一方、ビニルナフタレンやビニルカルバゾールも高屈折率な樹脂を与えるが、得られる樹脂は着色が著しく、分散が大きい等眼鏡用プラスチックレンズ用樹脂として満足できるものではなかつた。

〈発明が解決しようとする問題点〉

したがつて本発明の目的は、製造時においては煩雑な操作を必要とせず、しかも無色透明性に優れた高屈折率樹脂を提供することにある。

〈問題点を解決するための手段および作用〉

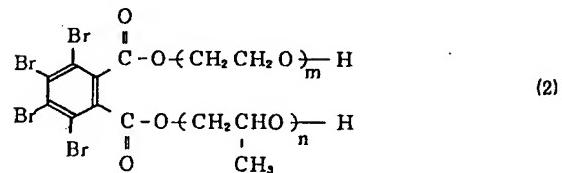
本発明者らは、このような現状にかんがみ銳意検討を重ねた結果、特定構造の重合性单量体を必須成分に用いて得られる樹脂が、上記問題点を全て解決し、高屈折率で無色透明性に優れたものであることを見い出し、本発明を完成するに至つたものである。

即ち、本発明は

一般式(I)

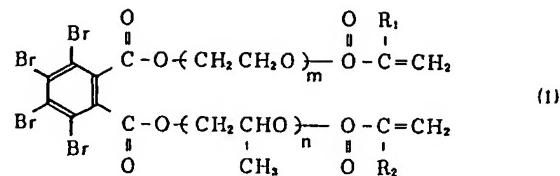
- 3 -

ハロゲン化水素して得る方法や(メタ)アクリル酸エステルとエステル交換反応して得る方法を挙げることができる。



(但し、mおよびnはそれぞれ1~3の整数である。)

本発明の高屈折率樹脂は、重合性单量体(I)の1種または2種以上の組合を用いて得られる重合体からなるものであつてもよいが、必要により他の重合性单量体(II)を得られる高屈折率樹脂の屈折率が1.55未満とならないように、共重合成分に用いて得られる重合体からなるものであつてもよい。使用できる他の重合性单量体(II)としては、その単独重合体の屈折率が1.48以上でかつ重合性单量体(I)と共に重合しうるものであれば特に制限されず、例えばメチルメタクリレート、フェニ



(但し、R₁およびR₂はそれぞれ独立してHまたはCH₃基を示し、mおよびnはそれぞれ1~3の整数である。)で表わされる重合性单量体(I)の1種または2種以上を必須成分とし、必要により他の重合性单量体(II)を含む重合性单量体成分から得られる重合体からなることを特徴とする屈折率が1.55以上の高屈折率樹脂に関するものである。

本発明に用いる一般式(I)で示される重合性单量体(I)は、下記一般式(2)で示される臭素化フタル酸誘導体を通常の方法で(メタ)アクリル酸エステルとすることにより得られるものである。すなわち、臭素化フタル酸誘導体と(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸ハライドとから脱水や脱

- 4 -

ルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロフェニルアクリレート、クロロフェニルメタクリレート、プロモフェニルアクリレート、プロモフェニルメタクリレート、トリクロロフェニルアクリレート、トリクロロフェニルメタクリレート、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、2,2-ビス-(4-アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の(メタ)アクリル酸エステル類、安息香酸アリル、フタル酸ジアリルジエチレングリコールジアリルカーボネート等のアリルエステル、アリルカーボネート類、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル芳香族類等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を好適に用いることができる。重合性单量体(II)は得ら

れる高屈折率樹脂の屈折率が 1.55 未満とならないよう、その種類と使用量を適宜選択して用いるものであるが、高屈折率でしかも無色透明性にも若しく優れた樹脂を得る上で、好ましくはその使用量を重合性単量体成分中 80 重量% 未満、より好ましくは 70 重量% 未満とするのが好適である。

本発明に用いる重合性单量体〔I〕は、室温で液状であるため注型重合時の型への注入や重合性单量体〔II〕と混合する場合に煩雑な操作が必要でなくなるほか低温から重合を始められるので成型体内に歪が生じにくい等の利点がある。

本発明の高屈折率樹脂は、重合性単量体〔I〕を必須成分とし、必要により重合性単量体〔II〕を共重合成分に用いて得られる重合体からなるものである。該重合体を得るための重合方法は特に制限されず従来から公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法を挙げることができるが、本発明においては、注型重合により重合時に所望の形状に形付できるために、塊状重合によるのが好ましく、例えばラジカル重合開

- 7 -

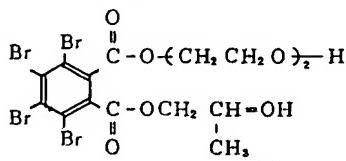
高屈折率でしかも無色透明性に優れている。また、本発明に用いる重合性单量体〔I〕は室温で無色透明な液状であるため注型重合により重合体を得る場合の型への注入や重合性单量体〔II〕と混合のための煩雑な操作が必要でなくなる他、低温から重合を始められるので得られる重合体の成型物に歪が生じにくい等の優れた利点があり、光学材料用樹脂として、例えばレンズ、光ファイバー、光ディスク等の部材に特に有用であり、更に顔料、着色剤、充填剤等を配合して装饰用、建材用成形物としても使用できる。

〈实施例〉

以下、実施例により具体的に説明する。

参考例 1

攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管及び滴下漏斗を備えた容量 3 ℥ の容器に下記式で示されるフタル酸誘導体



- 9 -

始剤を加えた重合性单量体成分をガラス製のモールドに注入して、30～60℃から次第に昇温して重合させる方法がその具体例である。重合に際し、使用できるラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等の過酸化物や2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を通常重合性单量体成分に対し、0.05～1.0重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で必要により促進剤と併用して用いることができる。

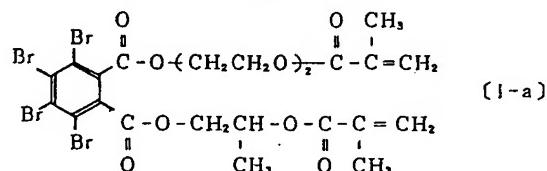
本発明の高屈折率樹脂は、上記の重合体以外に、公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、帯電防止剤、防滴剤、着色材等を適宜含んでいてもよい。

〈発明の効果〉

本発明の高屈折率樹脂は重合性単量体(1)を必須成分に用いて得られる重合体からなるために、

- 8 -

187gr、クロロホルム1000ml、トリエチルアミン125gr及びフェノチアジン0.20grを仕込み、内温を35～40℃に保ち、搅拌を続けながらメタクリル酸クロライド93.5grを150分間で滴下した。滴下終了後更に同温度で3時間搅拌を続けると得られた反応液を水、希塩酸、水、炭酸ナトリウム水溶液、水の順に洗浄した。水を分離除去して得られた有機層を無水硫酸ナトリウムを加え乾燥した後、クロロホルムを減圧留去して下記式で表わされる重合性単量体[1-a]



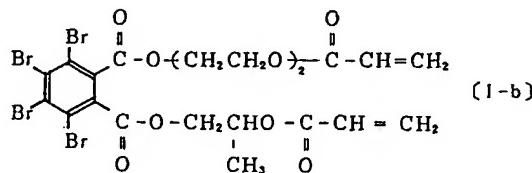
143.4gr(収率63.0%)を得た。得られた重合性単量体(I-a)はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。

参考例 2

メタクリル酸クロライドの代わりにアクリル酸

-10-

クロライド 8 1.0 gr を用いた以外は参考例 1 と同様にして、下記式で表わされる重合性单量体 [I-b]



117.0 gr (収率 53.4%)を得た。得られた重合性单量体 [I-b] はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。

実施例 1

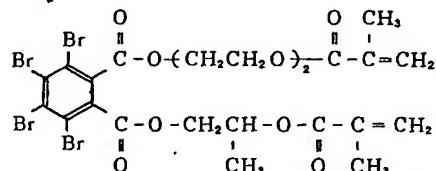
参考例 1 で得た重合性单量体 [I-a] 100 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部との混合物を 2 枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、窒素雰囲気下に 60°C で 6 時間、更に 110°C で 1 時間加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂 [1] は無色透明であつた。この樹脂の諸物性を表 - 1 に示す。

実施例 2 ~ 6

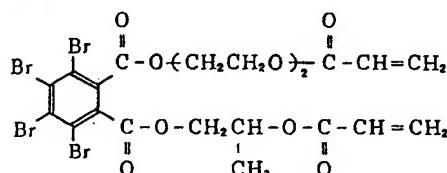
-11-

-12-

单量体 [I-a]



单量体 [I-b]



BzMA ベンジルメタクリレート

St スチレン

実施例 1 と同様にして組成を変えて高屈折率樹脂 [2] ~ [6]を得た。その結果を表 - 1 に併せて示す。

表 - 1

No.	組成(%)内は重量%値	屈折率	アツベ数	鉛筆硬度
1	单量体 [I-a] (100)	1.603	30	3H
2	单量体 [I-a]/BzMA (70/30)	1.592	32	2H
3	单量体 [I-a]/BzMA (40/60)	1.581	34	2H
4	单量体 [I-a]/St (50/50)	1.597	30	2H
5	单量体 [I-b]/BzMA (50/50)	1.582	34	2H
6	单量体 [I-b]/St (40/60)	1.592	31	2H

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社